

## · 96 电镀会议推荐论文 ·

## 酸性镀铬工艺在电子工业中的应用

梅 英\* 孙广贵

(电子工业部第五十研究所 上海 200063)

**摘要** 采用硫酸镀铬工艺, 获得耐磨性、导电性良好的铬镀层**关键词** 铬, 硫酸盐镀铬, 电镀

酸性镀铬镀层外观呈银白色, 稍带青蓝色, 并有光泽。铬是铂系金属之一, 其镀层具有很高的化学稳定性和抗蚀性而又没有明显的氧化绝缘膜, 这正是铬等铂系金属在电子工业中许多方面得到应用的根本原因。非常薄的铬金属镀层在大气环境下使用, 就具有优异的耐磨性、抗变色性和耐蚀性, 而且铬镀层不溶于无机酸、无机盐、有机酸和盐, 对硫化物及二氧化碳等均有较高的稳定性。铬镀层的光反射能力强, 导电性好, 表面接触电阻仅为  $5\text{ m}\Omega$ , HV 硬度可达  $750 \sim 800\text{ kg/cm}^2$ , 且铬在铂系金属中比重较轻, 对于覆盖一定表面积、相同厚度下,  $1\text{ g}$  重量的铬几乎是铂的一倍。

五十所设计生产的超高频信号发生器, 它的核心部件是三根腔体——板极腔、栅极腔、阴极腔。圆形腔体之中安装四组铍青铜台阶刀式簧片, 不断进行活塞式运动。为了防止腔体的磨损, 影响仪器的起振和实际使用, 只有进行腔体镀铬, 才能达到设计要求。经过几年的实践, 镀铬已较成熟, 镀层厚度可达  $2\text{ }\mu$  左右。用镀铬腔体所生产的超高频信号发生器, 使用寿命大大延长, 受到用户的欢迎。

## 1 镀液成份及工艺规范

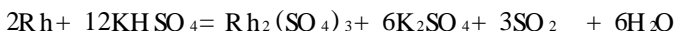
### 1.1 镀液的成份及工艺规范

铬 (以硫酸铬形式存在)	$4 \sim 5\text{ g/L}$
硫酸 (分析纯)	$20 \sim 30\text{ g/L}$
硫酸镁	$20 \sim 30\text{ g/L}$
阳 极	铂
阴极电流密度 $i_k$	$0.1 \sim 0.2\text{ A/dm}^2$
温 度	室 温
搅拌方式	阴极移动或手动方式

本文 1996-11-26 收到, 1997-03-01 收到修改稿

## 1.2 镀液配制

取配方量的金属铑粉, 铺在 40~50 倍重量的硫酸氢钾粉末中层, 置于坩锅, 放入马弗炉, 逐渐升温至 450 , 保温 1.5 h, 再升温至 500 , 保温 1 h, 继续升温至 580 , 保温 3 h, 随炉冷却



将烧熔后凝结的硫酸铑盐, 用蒸馏水溶解, 加热至沸, 充分搅拌, 用滤纸过滤, 取滤液备用 (现已有市售浓缩硫酸铑液)。

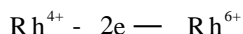
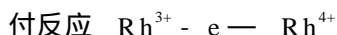
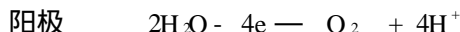
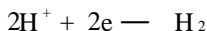
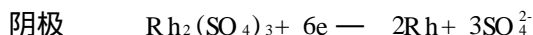
在洗净的镀槽内加入规定体积 $\frac{1}{3}$ 的蒸馏水, 再加入配方量的浓硫酸及硫酸镁, 溶解后搅匀, 轻轻倒入上述硫酸铑溶液, 搅拌均匀即可。

## 1.3 工艺流程

铜腔体化学除油—电解除油—清洗—浸 5%  $H_2SO_4$ —清洗—擦拭—清洗—浸银—清洗—镀银—清洗—擦拭亮—蒸馏水清洗—镀铬—回收—抛光 (绿抛光膏)—除油—清洗—热水洗—烘干—检验

## 2 电镀铑的物理化学过程

### 2.1 电极反应



2.2 在金属活泼顺序表中, 铑位于较正的一端, 与铜的置换反应倾向很大, 因此在酸性镀铬液中, 基体金属必须用贵金属预镀层来充分保护, 避免浸入时由于置换反应所引起的结合力不好的现象

2.3 由于铑在阴极上的付反应, 镀铬液使用一段时间后会逐渐老化, 甚至镀不上。此时, 要将老化的酸性镀铬液加入  $H_2O_2$ , 不断搅拌加热, 使  $Rh^{4+}$ 、 $Rh^{6+}$  离子还原为  $Rh^{3+}$ , 处理后的镀液经调整后仍可再用

## 3 镀液中各成份的作用及其影响

### 3.1 硫酸铑

是电镀液的主盐, 呈络合盐形式, 因使用的是不溶性电极,  $Rh$  离子会逐渐消耗, 铑离子过低, 电流效率下降, 甚至镀层呈暗红色, 无光泽。因此, 电镀过程中需定时向槽液中补充硫酸铑溶液

### 3.2 硫酸

$SO_4^{2-}$  是  $Rh^{3+}$  的主要络合离子, 提高硫酸浓度, 三价铑与  $SO_4^{2-}$  的络合作用越强, 配位体被置换的反应倾向越小, 但硫酸浓度太高时, 若工件不带电入槽, 会有很强的腐蚀作用

### 3.3 硫酸镁

$MgSO_4$  的溶解度较大, 于镀液中添加  $MgSO_4$ , 不仅可增加溶液的电导率且使溶液中存在

过量的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 络合反应的逆反应减少, 同时也提高了阴极电流效率, 并使镀层结晶细化, 降低内应力

## 4 注意事项

### 4.1 降低铑镀层的内应力和脆性的措施

如果只为技术上的特殊需要而不是为了装饰, 那么通常应采用较高的电流密度和较高的铑金属含量以及较短的电镀时间, 这样, 能镀出较厚的镀层, 且应力往往很低。其它措施还有升温、提高溶液纯度等。基体金属的浸蚀和活化、挂具除油和酸洗浸蚀等也需特别小心。此外, 还可添加降低应力的物质, 如  $\text{MgSO}_4$ 、氨基磺酸镁、硒酸等。

pH 值对于镀层的应力, 也有很大的关系, pH 为 2 时,  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  会缓慢沉淀, pH 为 3~4 时,  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  沉淀加快, 镀层应力随之增大。一般 pH 值不可超过 2.5。镀液温度同  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  的沉淀也存在某种线性关系, 随着镀液温度的降低,  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  沉淀量增加, 从图 1 即可看出这种趋势。温度升高,  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  沉淀减少, 内应力也相应减小。一般在室温 25 ~ 30 °C 电镀时, 硫酸含量要比常规值相应提高, 以减少沉淀。

### 4.2 各种杂质对度铑层外观的影响

表 1 各种杂质对度铑层外观的影响

Tab 1 Effects of various impurities on the outward appearance of Rh coating

杂质种类	浓度(g/L)	镀 铑 外 观
$\text{Cu}^{2+}$	0.01~1	好 无影响
$\text{Ni}^{2+}$	0.01~1	好 无影响
$\text{Ag}^+$	0.01	有线条的光亮镀层, 抛光后能达到设计要求
	0.1	条纹多, 抛光后仍有轻浅条纹
	> 0.1	镀层疏松呈黑色, 无法抛光
$\text{Zn}^{2+}$	0.01	无影响
	0.1~1	镀层有条纹, 抛光后正常, 但易发花
$\text{NO}_3^-$	0.01~1	无明显影响
$\text{Cl}^-$	0.1~1	镀层无影响, 但对“白”度有影响, 带青蓝色, 工业可用

### 4.3 提高镀铑液电流效率的措施

要提高铑镀的电流效率, 可采用高浓度镀铑液、低酸度、低电流密度、高温。如此可使电流效率上升至近 100%, 如图 2、图 3 所示。

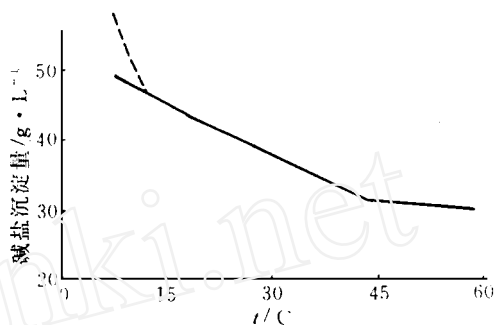


图 1 温度与  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  沉淀量关系

Fig 1 Relations between temperature and the precipitate amount of  $\text{Rh}(\text{OH})_3$

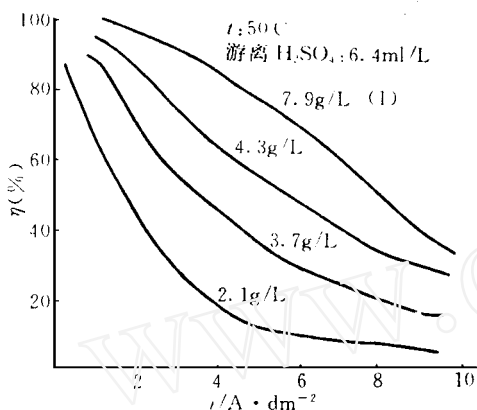


图2 酸性镀铑电流密度对电流效率的影响  
(线上所标为金属含量)

Fig 2 Influence of current density on the current efficiency for Rh plating in acid baths

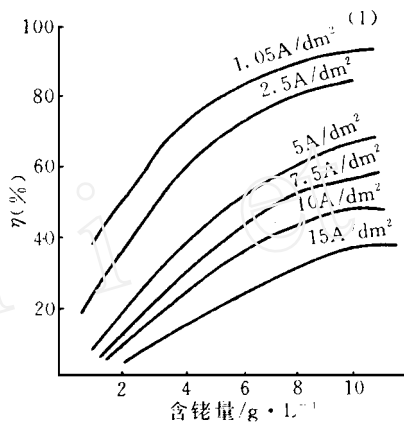


图3 镀层含铑量与电流效率关系  
(线上所标为电流密度)

Fig 3 Relationship between the Rh content in coating layer and current efficiency

## 5 结 论

镀铑工艺经过十幾年来的实践, 证明其工艺稳定、维护简便、三废处理简单、镀层质量好、性能优良、使用寿命大大增加, 不仅提高了产品品位也提高了产品的竞争能力, 并为我所创造了良好的经济效益

## Application of Rhodium Plating in Acid Baths to Electronic Industry

Mei Ying\* Sun Guanggui

(50th Institute, Dept. of Elect. Indus., Shanghai 200063)

**Abstract** By using the technique of rhodium plating in acid sulphate baths, the excellent Rh coating which has a good conductivity and high resistance to abrasion can be obtained

**Key words** Rhodium, Rh plating in acid sulphate baths, Electroplate

## References

- 1 曾华梁等. 电镀工艺手册. 北京: 机械工业出版社, 1989: 275~ 278
- 2 袁国良, 沈宁一, 杨孟权. 电镀钌铑合金新工艺. 电镀与环保, 1992, 12(3): 9